

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02199001 A**(43) Date of publication of application: **07.08.90**

(51) Int. Cl.

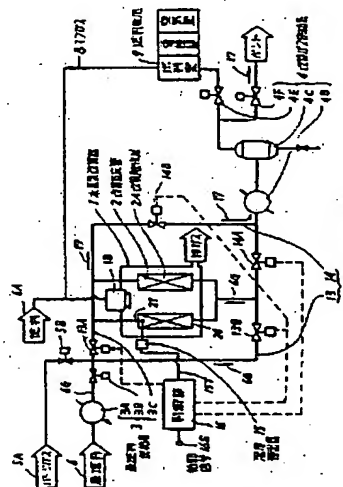
C01B 3/32**C01B 3/38****H01M 8/04****H01M 8/06**(21) Application number: **01016801**(22) Date of filing: **26.01.89**(71) Applicant: **FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV LTD**(72) Inventor: **OSAWA ISAMU
NOGI TOSHIHIDE****(54) FUEL REFORMER OF FUEL CELL****(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve production efficiency of a reformed gas by providing temperature sensors for catalysts and a controlling part for a driving current in a specific fuel reformer and reducing oxidized catalysts using a backflow circuit for a raw fuel.

CONSTITUTION: Reforming operation is stopped to carry out purging with an inert gas and a raw fuel gas (6G) at a prescribed steam ratio is then made to flow through a backflow circuit 11 for a raw fuel from outlets 24 of reforming reaction tubes 2 to inlets 21 thereof in starting. Thereby, steam reforming reaction is initiated in reforming catalyst layers (2A) to feed an H₂-rich gas to the inlets 21 and carry out reductive reaction between the gas and the oxidized and deteriorated reforming catalyst layers (2A). The completion of the reductive reaction is sensed by temperature sensors 15 arranged in a lateral part on the side of the inlets 21. The resultant temperature signal is then received by a controlling part 16 to operate changeover valves (13A), (13B), (14A) and (14B) of the backflow circuit 11 for the raw fuel. The operation is changed over to normal

operation to effectively utilize the reforming catalyst.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio



⑯ 日本国特許庁(JP)

⑰ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-199001

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月7日

C 01 B 3/32
3/38
H 01 M 8/04
8/06

A 8518-4G
8518-4G
S 7623-5H
R 7623-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池の燃料改質装置

⑰ 特 願 平1-16801

⑱ 出 願 平1(1989)1月26日

⑲ 発 明 者 大 澤 勇

神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機
総合研究所内

⑲ 発 明 者 野 木 俊 秀

神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機
総合研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社富士電機総合
研究所

神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池の燃料改質装置

2. 特許請求の範囲

1) 炭化水素系またはアルコール系の原燃料をその供給系を介して熱源を有する水蒸気改質器の改質反応管に送って水素リッチな改質ガスに改質し、改質ガスの供給系を介して燃料電池に供給するとともに、その運転停止時には不活性のバースガスを前記改質反応管および改質ガス供給系に供給して可燃性ガスのバースを行うものにおいて、複数の切換弁を介して前記原燃料供給系および改質ガス供給系に連結され改質反応管に運転時とは逆向きに原燃料ガスを流通させる原燃料の逆流回路と、改質反応管の原燃料供給系側の触媒温度を検出する温度検出器と、装置の始動を指令する信号により原燃料ガスを逆流回路側に切換え、前記温度検出器が酸化した改質触媒の還元終了に伴う温度変化を検知したとき逆流回路を閉じる駆動電流を前記複数の切換弁に供給する制御部とからなり、前記バースガス中の酸素により酸化した改

質触媒を還元する手段を備えてなることを特徴とする燃料電池の燃料改質装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、燃料電池発電システムに属し、バースガス中に含まれる少量の酸素によって酸化した主に原燃料供給系寄りの改質触媒の還元手段を備えた水蒸気改質装置に関する。

(従来の技術)

第2図は従来の装置を示す要部のシステムフロー図であり、水蒸気改質器(以下改質器と略称する)1は改質反応管2を備え、この改質反応管2内には改質触媒層2Aとして銅系あるいは亜鉛系、モリブデン系などの触媒が充てんされ、バーナ1Bの燃焼熱によって吸熱反応である水蒸気改質反応に必要な熱量を供給する。3は改質反応管2に原料ガスを供給する原燃料供給系であり、加熱器3A、切換弁3B、配管3C、および原燃料の供給ポンプ等で構成される。4は改質ガス供給系であり、改質反応管2の出口側に連通する配管4A、凝縮器4B、気

水分離器4C、および弁4E、4Fを有する供給配管4D等からなり、水分が除去された改質ガスを弁4Eを介して燃料電池9に供給する。

原燃料としてはメタンなどの炭化水素類またはメタノール等のアルコール類が用いられ、これを原燃料供給系で所定の水蒸気比、所定温度の原燃料ガス6Gとし、改質反応管2にその入口21から送り込むことによって水素リッチな改質ガス7を得、改質ガス供給系4で改質ガス7中の水分を凝縮分離した後、弁4Eを介して燃料電池9に送り込むことにより、別に送り込まれる反応空気との間で電気化学的反応が行われる。また、燃料電池9のオフガス8はバーナ1Bの燃料として補助燃料6Aとともにバーナで燃焼し、水蒸気改質反応に必要な熱量を改質反応管2に与える。

ところで、水蒸気改質は改質反応管2に所定の水蒸気比に基づいて蒸気を供給して行われるので、改質反応管内は過飽和蒸気を含んだガスが充填した状態になる。改質ガス供給系4に設けた凝縮器4Bおよび気水分離器4Cは凝縮した水滴が燃料電池

9に送り込まれて悪影響を及ぼすのを防ぐために設けられたものである。したがって、燃料電池9および改質器1が運転を停止してその改質反応管2の温度が低下すると、凝縮した水が改質触媒層2Aに付着し、運転と停止を繰返すことによって触媒が粉化してしまうなどの触媒層が劣化するという問題が発生する。このような悪影響を排除するために、バージガス供給系5が設けられており、改質器1が運転を停止すると不活性のバージガス5Aを弁5Bおよび原燃料供給系3の供給配管3Cを介して改質反応管2にその入口21側から送り込み、過飽和蒸気を含む系内の可燃性ガスを改質ガス供給系4の弁4Fを介して排気するよう構成される。

(発明が解決しようとする課題)

従来、改質触媒の酸化劣化を防ぐためにバージガス5Aには純窒素などの酸素フリーガスが用いられていたが、このために液体窒素ポンプやその気化装置を必要とし、これが原因で発電システム全体が大型化するという問題があり、例えばゼオライトなどの酸素吸着剤や透過膜を用いるなど空気

中の窒素を比較的簡単に分離する方法で装置の大型化を回避することが試みられている。しかしながら、このような簡便な方法で得られる窒素には0.1%ないし2%程度の酸素が混在するのが普通であり、改質触媒層の酸化劣化が問題になる。

酸化した改質触媒層2Aは定常運転中に還元されるが、酸化劣化した触媒層部分で発生した水素を利用して還元反応を起こさせるため、その還元の進行が極めて遅いという問題があり、バージ回数と運転時間により触媒の余裕量を予測し、改質反応管2に余分な触媒を充填する方法がとられており、使用触媒量が増加したり、あるいは改質器が大型化するなどの不都合を回避できないのが実情である。

この発明の目的は、純窒素や改質触媒の増量が必要とすることなく、酸化した改質触媒の還元を速やかに行うことにある。

(課題を解決するための手段)

上記課題を解決するために、この発明によれば、炭化水素系またはアルコール系の原燃料をその供

給系を介して熱源を有する水蒸気改質器の改質反応管に送って水素リッチな改質ガスに改質し、改質ガスの供給系を介して燃料電池に供給するとともに、その運転停止時には不活性のバージガスを前記改質反応管および改質ガス供給系に供給して可燃性ガスのバージを行うものにおいて、複数の切換弁を介して前記原燃料供給系および改質ガス供給系に連結され改質反応管に運転時とは逆向きに原燃料ガスを流通させる原燃料の逆流回路と、改質反応管の原燃料供給系側の触媒温度を検出する温度検出器と、装置の始動を指令する信号により原燃料ガスを逆流回路側に切換え、前記温度検出器が酸化した改質触媒の還元終了に伴う温度変化を検知したとき逆流回路を閉じる駆動電流を前記複数の切換弁に供給する制御部とからなり、前記バージガス中の酸素により酸化した改質触媒を還元する手段を備えてなるものとする。

(作用)

上記手段において、不活性のバージガス中に含まれる少量の酸素によってバージガス入口側(原

燃料供給系側) 部分で生じた改質触媒層の還元操作を、改質器の始動に際して所定の水蒸気比の原燃料ガスを上記とは逆向きに改質反応管の出口側(改質ガス供給系側) から流す逆流還回路によって行うとともに、還元反応の終了を上記入口側部分に配された温度検出器によって検出し、制御部により逆流還回路の切換弁を作動させることによって行うよう構成したことにより、所定温度に保持された改質反応管に逆向きに流入した原燃料ガスは水蒸気改質反応を起こして水素を生成し、生成した水素が酸化した改質触媒が多く存在する反応管の入口部分に到達して還元反応に寄与するので、酸化劣化した改質触媒の再生を速やかに行うことができる。また、吸熱反応である水蒸気改質反応と、発熱反応である還元反応とが改質触媒層の異なる位置で同時に発生することになるので、還元反応を起こす部分に温度検出器を配してその発熱状態を監視することによって還元反応の終了を検知することが可能であり、得られた温度信号を制御部で検出して逆流還回路の切換弁を定常運

(凝縮器4B側) とに切換弁14B を介して連通する還元に寄与した排ガス17側の分岐管14とで構成される。

また、改質反応管2の入口21に近い部分の改質触媒層2Aの温度は温度検出器15で検出され、その出力温度信号15T と、外部信号としての装置の始動信号16S とによって切換弁13A, 13B, 14A, 14B を切換制御する制御部16により、改質器1の定常運転と還元運転が切換制御される。

上述のように構成された実施例装置の改質運転を停止する場合、弁3B, 13B, 14Bおよび燃料電池側の供給弁4Bを閉じ、バーナ1Bを消火した後、バージガス5Aの供給弁5Bと、切換弁13A, 14A, および排気弁4Pを開き、少量の酸素を含む窒素をバージガス5Aとして改質反応管2の入口側21から出口側24に向けて流して過飽和蒸気を含む可燃性ガスを改質ガス供給系4とその排気弁4Pを介して系外に排出し、改質反応管2の内部および配管3Cおよび改質ガス供給系4内をバージガス5Aに置換する。このとき、高温状態にある改質反応管2に流入する

転回路側に切換えることにより、還元処理された改質管入口部分の改質触媒部分に原燃料供給系から流入する原燃料ガスの水蒸気改質を再生されたばかりの改質触媒を有効に利用して効率よく行うことができる。

(実施例)

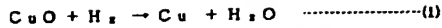
以下この発明を実施例に基づいて説明する。

第1図はこの発明の実施例装置を示す要部のシステムフロー図であり、従来装置と同じ部分には同一参照符号を用いることにより詳細な説明を省略する。図において、加熱器3Aで所定の温度および水蒸気比に調整された原燃料ガス6Gを改質反応管2の出口側24から入口側21に向けて逆流還させる原燃料ガスの逆流還回路11は、原燃料供給系3および改質ガス供給系4それぞれに配されて改質反応管2へのガスの給排を阻止する切換弁13Aおよび14Aと、切換弁13Aが閉成状態にあるとき原燃料ガス6Gを改質反応管2の出口側24に切換弁13Bを介して導く供給側分岐管13と、改質反応管2の入口側21と閉成状態にある切換弁14Aの吐出側

バージガス5A中の少量の酸素によって改質触媒層2Aの入口側21に近い部分が酸化劣化し、触媒の水蒸気改質性能が低下する。

このような状態で運転を停止している改質器1を始動する場合、バーナ1Bに点火して改質反応管2を水蒸気改質反応に必要な所定温度に加熱するとともに、始動信号16Sを制御部16に加え、切換弁13A, 14Aを閉じ、原燃料ガス6Gを供給弁3B、切換弁13Bを介して出口側24から改質反応管2に送り込み、還元反応を行った排ガス17を切換弁14Bおよび改質ガス供給系4を経由して排気弁4Pから外部に排出する。このとき、原燃料ガス6Gが改質触媒層2Aをその出口側24から入口側21に向けて改質運転時とは逆向きに流れることによって、まず出口側24に近い触媒層内で水蒸気改質反応が起こり、水素リッチな改質ガスが入口側21に向けて供給され、入口21に近い位置にある酸化劣化した改質触媒層との間で還元反応が行われる。

改質触媒層2Aが銅系触媒である場合、その還元反応は次式で表わされる。



すなわち、水素 H_2 によって亜酸化銅 CuO が銅 Cu に還元されるとともに水 H_2O が生成する。触媒の還元反応によって水素が消費された残りのガス17は排ガス側分岐管14を遡って改質ガス供給系4の排気弁4Fを介して外部に放出される。このように実施例装置においては改質触媒層2Aの出口側24に近い酸化劣化していない部分で生成された多量の水素を直ちに酸化劣化した触媒の還元反応に利用するので、例えば入口21に近い側の酸化劣化した触媒と、同じ方向から供給される原燃料ガス^{6A}との改質反応によって水素を発生させ、この生成水素を還元反応に利用する従来方法に比べ、還元反応に必要な水素を多量に供給できるので、酸化した触媒の再生に要する時間を大幅に短縮することができる。

一方1式で表わされる還元反応は発熱反応であり、吸熱反応である水蒸気改質反応と発熱反応である還元反応とが改質反応管2内で同時に起こるので、改質触媒層2Aの長手方向に温度差が生ずる

によって酸化劣化した改質反応管入口部分の改質触媒の還元を、原燃料ガスの逆流還回路によって改質運転時とは逆向きに流すよう構成した。その結果、改質反応管出口寄りで生成した水素を改質反応管入口寄りの酸化劣化した触媒層部分に供給して還元反応に利用できるので、原燃料ガスをバージガスと同方向に供給して改質運転中に還元を行う従来装置において、水素不足により還元時間が長期化する問題およびこれを回避するために多量の触媒を必要とする問題が排除され、酸化劣化した改質触媒の再生を短時間で効率よく行うことができ、したがって適量の改質触媒を有効に利用して改質ガスを効率よく生成できる燃料電池の燃料改質装置を経済的にも有利に提供することができる。また、少量の酸素を含んだ窒素をバージガスとして利用できるので、窒素ポンプ等を設備する必要がなく、システム全体をコンパクト化できる利点を得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例装置を示すシステム

とともに、還元反応の進行にともなって入口21側に近い触媒層部分で温度変化が生ずる。したがって温度検出器15によって還元反応の終了を検知することが可能であり、その出力温度信号15Tを制御部16が受けて切換弁13B, 14Bを閉じ、13A, 14Aを開く切換制御を行うことによって原燃料ガス6Gは改質反応管2の入口21から出口24に向けて流れる改質運転状態となり、弁4Fを閉じ、弁4Eを開くことにより改質ガスを燃料電池9に供給できるとともに、再生された改質触媒を有効に利用して水蒸気改質を効率よく行うことが可能となり、したがって改質反応管2に余分な改質触媒を収納しておく無駄とそれに基づく改質器1の大型化を排除することができる。

なお、改質触媒として銅系触媒を用いた場合はもとより、ニッケル系触媒やモリブデン系触媒を用いた場合にも同様な作用効果が得られることはいふまでもないことである。

〔発明の効果〕

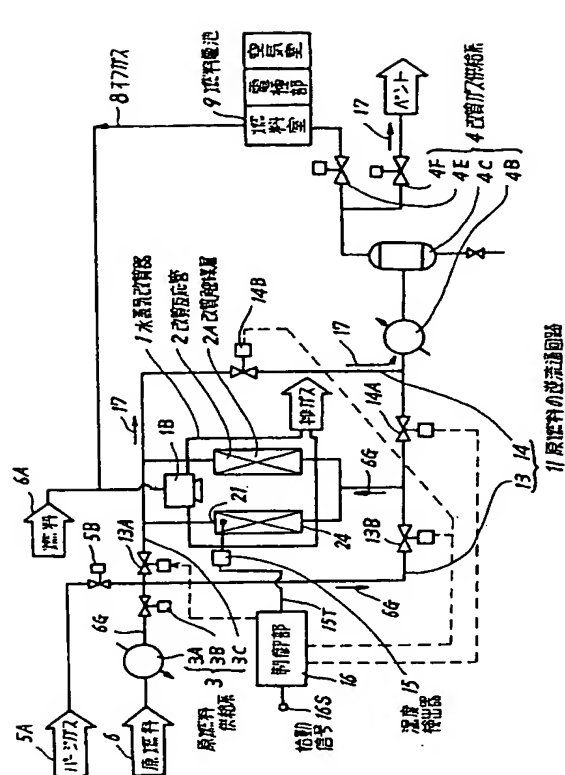
この発明は前述のように、バージガス中の酸素

フロー図、第2図は従来装置を示すシステムフロー図である。

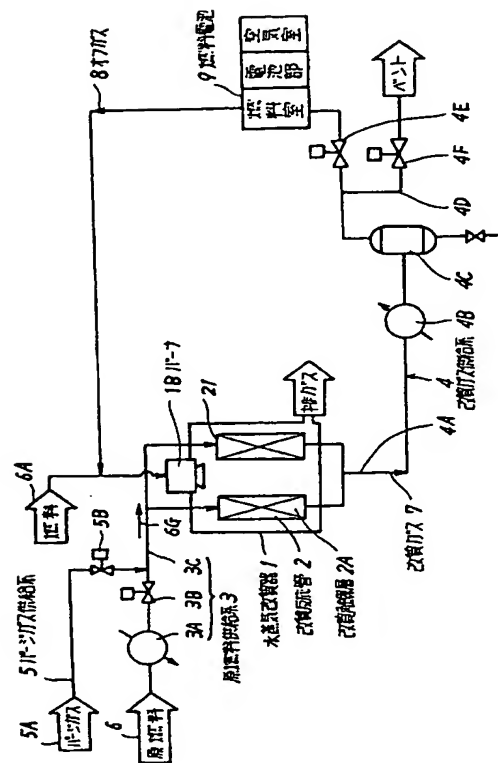
1：水蒸気改質器、2：改質反応管、2A：改質触媒層、1B：バーナ、3：原燃料供給系、4：改質ガス供給系、5：バージガス供給系、9：燃料電池、6：原燃料、6G：原燃料ガス、7：改質ガス、11：原燃料ガスの逆流還回路、13：供給側分岐管、14：排ガス側分岐管、13A, 13B, 14A, 14B：切換弁、15：温度検出器、16：制御部、17：排ガス。

代理人弁護士 山口 真





第 1 図



第 2 図